

10/540881

DOCKET NO.: 274437US0PCT

JC17 Rec'd PCT/PTO 27 JUN 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kozo TAKATSU, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/16596

INTERNATIONAL FILING DATE: December 24, 2003

FOR: METHOD FOR REMOVING SULFUR COMPOUND IN HYDROCARBON-CONTAINING GAS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Japan

**APPLICATION NO**  
2002-376531

**DAY/MONTH/YEAR**  
26 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/16596.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number  
**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/54 0881  
Rec PCT/PTO 27 JUN 2005  
PCT/JPO3/16596

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

JPO3/16596

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 3 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 7 6 5 3 1 ]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

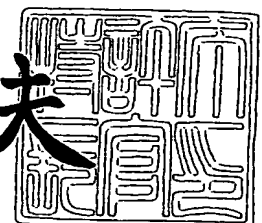
出 願 人  
Applicant(s): 出光興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IK9402

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/02

【発明の名称】 炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 高津 幸三

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 竹越 岳二

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係わる特許出願（平成14年度  
新エネルギー・産業技術総合開発機構LPガス固体高分

子形燃料電池システム開発事業委託研究、産業活力再生  
特別措置法第30条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【包括委任状番号】 0000761

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、上記脱硫層が、ゼオライトを含む脱硫剤Aと、金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれる少なくとも一種からなる脱硫剤Bとから構成されていることを特徴とする炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項2】 脱硫剤Aのサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤Bのそれよりも高く、脱硫剤Bの硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤Aのそれよりも高い請求項1記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項3】 脱硫層における脱硫剤Aと脱硫剤Bとの容量比が0.1:0.9~0.9:0.1である請求項1又は2記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項4】 脱硫剤Aにおけるゼオライトがベータ(BEA)及び／又はホージャサイト(FAU)構造を有するものである請求項1, 2又は3記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項5】 脱硫剤Aが、ゼオライトと共にAg、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である請求項1~4のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項6】 脱硫剤Bが、Ag、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、Al、Si、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である請求項1~5のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項7】 脱硫層の温度が-20~100℃である請求項1~6のいずれかに記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項8】 硫化カルボニルを0.1重量ppm以下含有する燃料電池用炭

化水素含有ガス。

【請求項 9】天然ガス、都市ガス、LPG、ナフサ留分及びジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である請求項 8 記載の燃料電池用炭化水素含有ガス。

【請求項 10】請求項 8 または 9 に記載の炭化水素含有ガスを、少なくともゼオライトを含む脱硫剤を用いて該ガス中の硫黄化合物を除去する炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法。

【請求項 11】請求項 1～7 及び 10 のいずれかに記載の方法で炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 12】部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項 11 記載の燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 13】請求項 8 又は 9 に記載の炭化水素含有ガスを原料として用いることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 14】請求項 8 又は 9 に記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 15】部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項 14 記載の燃料電池用水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硫化カルボニル（COS）の含有量が低い燃料電池用炭化水素含有ガス、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法及び燃料電池用水素の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全て

を、室温においても低濃度まで効率よく除去する方法、及び上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質して、燃料電池用水素を経済的に有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

### 【従来の技術】

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

これらのガス状又は液状炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下に部分酸化改質、自己熱改質または水蒸気改質などで処理する方法が用いられている。

LPGや都市ガスなどを改質して燃料電池用水素を製造する場合、改質触媒の被毒を抑制するためには、ガス中の硫黄分を低減させることが要求される。また、プロピレンやブテンなどは、石油化学製品の原料として使用する場合、やはり触媒の被毒を防ぐためには、硫黄分を低減させることが要求される。また、使用される脱硫剤の性能を最大限に発揮させるには、できるだけ硫黄分含有量の少ないLPG等を用いることが望ましい。

## 【0003】

前記LPG中の硫黄化合物について詳細に分析すると、一般にメチルメルカプタンや硫化カルボニルなどに加えて、付臭剤として添加されたジメチルサルファイド(DMS)、トープチルメルカプタン(TBM)、メチルエチルサルファイド(MES)などが含まれている。このような硫黄分をLPGなどの燃料ガスか

ら吸着除去するための各種吸着剤が知られている。しかしながら、これらの吸着剤は、150～300℃程度では高い脱硫性能を示すものがあるが、常温での脱硫性能については、必ずしも十分に満足し得るものではないのが実状であった。

例えば、疎水性ゼオライトにAg、Cu、Zn、Fe、Co、Niなどをイオン交換により担持させた脱硫剤（例えば特許文献1参照）や、Y型ゼオライト、β型ゼオライト又はX型ゼオライトにAg又はCuを担持した脱硫剤（例えば、特許文献2参照）が開示されている。しかしながら、これらの脱硫剤は、メルカプタン類やサルファイド類を室温において効率的に吸着除去し得るものの、硫化カルボニルをほとんど吸着しないことがわかった。

また、銅－亜鉛系脱硫剤が開示されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、この脱硫剤においては、150℃以上の温度では硫化カルボニルを含む各種硫黄化合物を吸着除去できるが、100℃以下の低い温度では、硫黄化合物に対する吸着性能が低い。さらに、アルミナなどの多孔質担体に銅を担持した脱硫剤が開示されている（例えば、特許文献4参照）。この脱硫剤は100℃以下の温度でも使用できるとしているが、その吸着性能については十分に満足し得るものではない。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開2001-286753号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-305123号公報

##### 【特許文献3】

特開平2-302496号公報（第2頁）

##### 【特許文献4】

特開2001-123188号公報（第3頁）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで容易にかつ効率よく除去する方法、及び上記方法で得



られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質して、燃料電池用水素を経済的に有利に製造する方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、炭化水素含有ガスとして極力硫化カルボニル含有量の低いものを用いること、脱硫層に脱硫性能の異なる二種の脱硫剤を組み合わせる用い、炭化水素含有ガスを供給することにより、該ガス中の硫黄化合物の全てを室温においても低濃度まで、効率よく除去し得ること、そしてこの脱硫処理された炭化水素含有ガスに各種の改質処理を施すことにより、燃料電池用水素が経済的に有利に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

#### 【0007】

すなわち、本発明は、

(1) 脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、上記脱硫層が、ゼオライトを含む脱硫剤Aと、少なくとも金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれるいずれかからなる脱硫剤Bとから構成されていることを特徴とする炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(2) 脱硫剤Aのサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤Bのそれよりも高く、脱硫剤Bの硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤Aのそれよりも高い上記(1)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(3) 脱硫層における脱硫剤Aと脱硫剤Bとの容量比が0.1:0.9~0.9:0.1である上記(1)、(2)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(4) 脱硫剤Aにおけるゼオライトがベータ(BEA)及び／又はホージャサイト(FAU)構造を有するものである上記(1)、(2)、(3)の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

(5) 脱硫剤Aが、ゼオライトと共にAg、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも

も一種の金属成分を含む脱硫剤である上記（１）～（４）の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

【 0 0 0 8 】

（６）脱硫剤Ｂが、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｓｉ、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤である上記（１）～（５）の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

（７）脱硫層の温度が－２０～１００℃である上記（１）～（６）の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

（８）硫化カルボニルを０．１重量ｐｐｍ以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガス、

（９）天然ガス、都市ガス、ＬＰＧ、ナフサ留分及びジメチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である上記（８）の燃料電池用炭化水素含有ガス、

（１０）上記８または９に記載の炭化水素含有ガスを、少なくともゼオライトを含む脱硫剤を用いて該ガス中の硫黄化合物を除去する炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、

（１１）上記（１）～（７）及び（１０）の方法で炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

（１２）部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である上記（１１）の燃料電池用水素の製造方法、を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

（１３）上記（８）又は（９）の炭化水素含有ガスを原料として用いることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

（１４）上記（８）又は（９）に記載の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を除去したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、及

び

(15) 部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒が、ルテニウム系又はニッケル系触媒である上記(14)の燃料電池用水素の製造方法。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法は、脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去する方法であって、上記脱硫層を構成する脱硫剤として、以下に示す脱硫剤Aと脱硫剤Bとの組合わせが用いられる。

本発明の除去方法において用いられる脱硫剤Aは、ゼオライトを含む脱硫剤であり、炭化水素含有ガス中のメルカプタン類、サルファイド類、ジサルファイド類、チオフェン類などに対して、優れた脱硫性能を有しているが、硫化カルボニルに対する脱硫性能は低い。

この脱硫剤Aにおけるゼオライトとしては、ベータ(BEA)及び／又はホージャサイト(FAU)構造を有するものが、性能の点から好ましい。このような構造のゼオライトとしては、例えば $\beta$ 型、X型、Y型ゼオライトなどを挙げることができ、これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0011】

当該脱硫剤Aとしては、前記ゼオライトと共にAg、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含むものが好ましい。ここで、アルカリ金属としてはカリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としてはカルシウムやマグネシウムなどが、希土類金属としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

前記金属成分の中で、特にAg及び／又はCuが好ましく、また、ゼオライトと共に、金属成分を含む脱硫剤Aはゼオライトに該金属成分を担持させる方法により調製することができる。具体的には、目的の金属の水溶性化合物を含む水溶

液とゼオライトとを、攪拌法、含浸法、流通法などにより接触させ、次いで、水などで洗浄後、乾燥、焼成処理することにより、脱硫剤Aが得られる。

このようにして得られた脱硫剤A中の金属成分の含有量は、金属として、通常1～40質量%、好ましくは5～30質量%の範囲である。

#### 【0012】

一方、脱硫剤Bは、少なくとも金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれるいずれかからなる脱硫剤であり、炭化水素含有ガス中の硫化カルボニルに対して、比較的良好な脱硫性能を有しているが、サルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能は、前述の脱硫剤Aのそれよりも低い。

この脱硫剤Bとしては、Ag、Cu、Ni、Zn、Mn、Fe、Co、Al、Si、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれる少なくとも一種の金属成分を含む脱硫剤が好ましい。ここで、アルカリ金属としてはカリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としては、カルシウムやマグネシウムなどが、希土類金属としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

当該脱硫剤Bとしては、多孔質無機酸化物担体に各金属成分を担持させたものが好ましく、特にAg、Cu及びNiのうち少なくとも一種を担持させたものが好適である。各金属成分は共沈法や含浸法等の通常の担持方法で担持することができる。

#### 【0013】

前記多孔質無機酸化物担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土、粘土又は酸化亜鉛から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、このうち、アルミナ担体、シリカーアルミナ担体が好ましい。

以下に、当該脱硫剤Bとして、好適なシリカーアルミナを担体とするNi-Cu系脱硫剤の調製方法について説明する。

当該脱硫剤Bにおいては、脱硫性能及び脱硫剤の機械的強度などの点から、担持した総金属含有量（酸化物換算）が通常5～90質量%で、かつ担体が95～10質量%の範囲が好ましく、上記総金属含有量（酸化物換算）は、共沈法で担

持される場合は40～90質量%、更に70～90質量%であり、含浸法で担持される場合は5～40質量%であることが好ましい。

はじめに、ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含むpH2以下の酸性の水溶液又は水分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性の水溶液又は水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが、銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。これらのニッケル源や銅源は、それぞれ単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0014】

また、アルミニウム源としては、擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、 $\gamma$ -アルミナなどが挙げられる。これらの中で擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ及び $\gamma$ -アルミナが好適である。これらは粉体状、あるいはゾルの形態で用いることができる。また、このアルミニウム源は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記ニッケル源及びアルミニウム源を含む水溶液又は水分散液は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸によって、pH2以下に調整することが好ましい。このpHが2を超えると所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。この水溶液又は水分散液における固形分濃度としては特に制限はないが、5～20質量%程度が適当である。

#### 【0015】

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸、及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にケイ酸ナトリウム水和物の一種である水ガラスが好適である。このケイ素源の使用量は、該ケイ素源中のケイ素原子と前記アルミニウム源中のアルミニウム原子のモル比(Si/Alモル比)が、通常10以下になるように選定することが好ましい。

また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特に炭酸ナトリウム単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組み合わせが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において、前記pH 2以下の酸性の水溶液又は水分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基になるように選ぶのが有利である。

また、この無機塩基は、全量を該塩基性水溶液の調製に用いてもよいし、あるいは一部を、次の工程における上記酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液との混合液に加えてもよい。

#### 【0016】

このようにして調製したpH 2以下の酸性水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加熱したのち、両者を混合する。この混合は、できるだけ早く行うのが好ましい。混合後、必要に応じ、50～90℃に加熱された無機塩基を含む水溶液を加えたのち、混合液を50～90℃程度の温度において0.5～3時間程度攪拌し、反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカ-アルミナ担体上にニッケル及び銅が担持された脱硫剤Bが得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると所望の性能をもつNi-Cu系脱硫剤が得られにくい。

#### 【0017】

次に、該脱硫剤Bとして好適なアルミナを担体とする銀担持脱硫剤の調製方法について説明する。

脱硫性能の観点から銀の担持量は5～30質量%の範囲が好ましい。銀源を含む水溶液を調製する。銀源としては、例えば硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀が挙げられる。これらの銀源はそれぞれ単独で用いてもよいし、組み合わせ用いてもよい

。アルミナとしては $\gamma$ 型、 $\phi$ 型、 $\chi$ 型、 $\delta$ 型、 $\eta$ 型のアルミナが挙げられるが、 $\gamma$ 型、 $\chi$ 型、 $\eta$ 型が好ましく用いられる。上記銀源を含む水溶液を、アルミナに含浸担持し、80～150℃程度の温度において乾燥し、次いで200～400℃程度の温度において焼成することによりアルミナ担体上に銀が担持された脱硫剤Bが得られる。

#### 【0018】

前記の脱硫剤Aと各脱硫剤Bの脱硫性能を比較した場合、一般に、脱硫剤Aのサルファイド類及びジサルファイド類に対する脱硫性能が脱硫剤Bのそれよりも高く、脱硫剤Bの硫化カルボニルに対する脱硫性能が脱硫剤Aのそれよりも高い。

本発明の硫黄化合物除去方法においては、脱硫層を構成する脱硫剤として、前記の脱硫剤Aと脱硫剤Bとの組合わせが用いられるが、その使用割合は、脱硫剤Aと脱硫剤Bとの容量比が、0.1：0.9～0.9：0.1の範囲にあることが好ましい。該容量比が上記範囲を逸脱すると炭化水素含有ガス中の全ての硫黄化合物を、室温において十分に低減させることが困難となり、本発明の目的が達せられない場合がある。該容量比のより好ましい範囲は0.2：0.8～0.8：0.2である。

#### 【00019】

燃料電池用炭化水素含有ガス中の硫黄化合物のすべてを除去することを目的として、本発明においては、硫化カルボニルを0.1重量ppm以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガスを原料ガスとして用いることが好ましい。すなわち、通常LPG中には、原油精製工程で除去されなかった微量の硫黄成分、例えば、メチルメルカブタンや硫化カルボニルなどに加え、種々の硫黄化合物が含まれている。LPGや都市ガスなどを改質して燃料電池用水素を製造する場合、前述のように触媒の被毒を防ぐためには、これらの硫黄化合物を極力低減させることが要求される。また、使用される脱硫剤の性能を最大限に発揮させるには、できるだけ硫黄分含有量が少ないLPG等を用いることが望ましく、そのために他の硫黄化合物に比べて脱硫されにくい硫化カルボニルの含有量ができるだけ少ないも

のを用いることが望ましい。このような観点から、本発明においては、硫化カルボニルを0.1重量ppm以下含有する燃料電池用炭化水素含有ガスを用いるのが好ましい。そのような炭化水素含有ガスを用いることにより、脱硫剤としては、上記脱硫剤Aを単独で使用することで十分な脱硫効果が得られる。

#### 【0020】

本発明の硫黄化合物除去方法が適用される炭化水素含有ガスとしては、例えばLPG、天然ガス、都市ガス、ナフサ留分、ジメチルエーテルあるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタンなどの中から選ばれる少なくとも一種を含むガスなどが挙げられるが、これらの中でLPG、天然ガス、都市ガス、ナフサ留分又はジメチルエーテルが好ましい。

また、脱硫条件としては、通常温度は $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれ、GHSV（ガス時空間速度）は $100 \sim 1,000,000\text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $100 \sim 100,000\text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $100 \sim 30,000\text{ h}^{-1}$ の範囲で選ばれる。

#### 【0021】

次に、本発明の燃料電池用水素の製造方法においては、前述の本発明の硫黄化合物除去方法により、炭化水素含有ガス中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、脱硫処理炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることにより、それぞれ部分酸化改質、自己熱改質又は水蒸気改質して、水素を製造する。

この改質処理においては、脱硫処理炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の濃度は、各改質触媒の寿命の点から、0.05容量ppm以下が好ましく、特に0.02容量ppm以下が好ましい。

前記部分酸化改質は、炭化水素の部分酸化反応により、水素を製造する方法であって、部分酸化改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧 $\sim 5\text{ MPa}$ 、反応温度 $400 \sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 、GHSV $1,000 \sim 100,000\text{ h}^{-1}$ 、酸素( $\text{O}_2$ )／炭素比0.2 $\sim$ 0.8の条件で改質反応が行われる。

また、自己熱改質は、部分酸化改質と水蒸気改質とを組み合わせた方法であって、自己熱改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧 $\sim 5\text{ MPa}$ 、反応温度 $400$



～1、100℃、酸素（O<sub>2</sub>）／炭素比0.1～1、スチーム／炭素比0.1～10、GHSV1,000～100,000h<sup>-1</sup>の条件で改質反応が行われる。

### 【0022】

さらに、水蒸気改質は、炭化水素に水蒸気を接触させて、水素を製造する方法であって、水蒸気改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～3MPa、反応温度200～900℃、スチーム／炭素比1.5～10、GHSV1,000～100,000h<sup>-1</sup>の条件で改質反応が行われる。

本発明においては、前記の部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒、水蒸気改質触媒としては、従来公知の各触媒の中から適宜選択して用いることができるが、特にルテニウム系及びニッケル系触媒が好適である。また、これらの触媒の担体としては、酸化マンガン、酸化セリウム及びジルコニアの中から選ばれる少なくとも一種を含む担体を好ましく挙げることができる。該担体は、これらの金属酸化物のみからなる担体であってもよく、アルミナなどの他の耐火性多孔質無機酸化物に、上記金属酸化物を含有させてなる担体であってもよい。

### 【0023】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

β型ゼオライト〔東ソー(株)製「HSZ-930NHA」〕の500℃焼成物20gを、硝酸銀〔和光純薬(株)製、特級〕3.5gを水100mLに溶解してなる水溶液に投入し、4時間攪拌してイオン交換を行った。その後、固形物を水にて洗浄したのち、ろ取し、送風機にて120℃で12時間乾燥し、400℃で3時間焼成処理することにより、Ag6質量%を含む脱硫剤Aを得た。

一方、硫酸ニッケル・6水和物〔和光純薬(株)製、特級〕730.2g及び硫酸銅・5水和物〔和光純薬(株)製、特級〕151.3gを、80℃に加温した水8Lに溶解し、これに擬ペーマイト〔触媒化成工業(株)製、「C-AP」、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として67質量%〕16.0gを混合したのち、0.5モル／リットル濃度の硫酸水溶液300mLを加えてpH2にした（調製液A）。また、80

℃に加温した水8 Lに炭酸ナトリウム600.0 gを溶解し、水ガラス〔日本化学工業（株）製、「J-1号」、Si濃度29質量%〕180.2 gを加えた（調製液B）。上記調製液A及び調製液Bを、それぞれ80℃に保ちながら混合し、1時間攪拌した。その後、沈殿ケーキを、水60 Lで洗浄したのち、ろ取し、送風乾燥機にて120℃で12時間乾燥し、さらに350℃で3時間焼成処理することにより、Ni50質量%及びCu13質量%を含む脱硫剤Bを得た。

#### 【0024】

次に、このようにして得られた脱硫剤A及び脱硫剤Bをそれぞれ0.5~1 m mに成型し、内径9 mmの脱硫管に、上流側に脱硫剤A 0.5 cm<sup>3</sup>を、下流側に脱硫剤B 0.5 cm<sup>3</sup>を充填し、以下に示す脱硫剤の性能テストを行った。

##### <脱硫剤の性能テスト>

脱硫剤温度を20℃とし、硫化カルボニル（COS）、ジメチルサルファイド（DMS）、t-ブチルメルカプタン（TBM）及びジメチルジサルファイド（DMDS）を各10 vol ppm（合計40 vol ppm）含むプロパンガスを、常圧、GHSV（ガス時空間速度）30,000 h<sup>-1</sup>の条件で流通させた。なお、GHSV 30,000 h<sup>-1</sup>は通常の脱硫条件におけるGHSVの約75倍に相当する加速評価条件である。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度をSCD（化学発光硫黄検出器）ガスクロマトグラフィーにより、1時間毎に測定した。第1表に、各硫黄化合物濃度が0.1重量ppmを超える時間を示した。

#### 【0025】

##### 実施例2

実施例1において、上流側に脱硫剤B 0.5 cm<sup>3</sup>を、下流側に脱硫剤A 0.5 cm<sup>3</sup>を充填した以外は、実施例1と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第1表に示す。

##### 実施例3

実施例1において、上流側に脱硫剤A 0.3 cm<sup>3</sup>を、下流側に脱硫剤B 0.7 cm<sup>3</sup>を充填した以外は、実施例1と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第1表に示す。

## 【0026】

## 実施例 4

実施例 1 において脱硫剤 A  $0.5 \text{ cm}^3$  と脱硫剤 B  $0.5 \text{ cm}^3$  とを混合したもの  $1.0 \text{ cm}^3$  を充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

## 実施例 5

アルミナ（住友化学工業製；KHD-24）を粉碎し、 $20 \text{ g}$  秤量した。これに、硝酸銀（和光純薬（株）製、特級） $7.9 \text{ g}$  を水  $12 \text{ mL}$  に溶解して得られた水溶液を加え含浸担持した。その後、送風乾燥機にて  $60^\circ\text{C}$  で 3 時間、 $120^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥後、 $400^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成することにより、 $\text{Ag } 16 \text{ 質量\%}$  を含む脱硫剤 A を得た。実施例 1 の  $\text{Ag } 6 \text{ 質量\%}$  を含む脱硫剤 A に代えて  $\text{Ag } 16 \text{ 質量\%}$  を含む脱硫剤 A を充填した以外は実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の

性能テスト結果を第 1 表に示す。

## 【0027】

## 比較例 1

実施例 1 において、脱硫剤 A のみを  $1.0 \text{ cm}^3$  充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

## 比較例 2

実施例 1 において、脱硫剤 B のみを  $1.0 \text{ cm}^3$  充填した以外は、実施例 1 と同様な操作を行った。脱硫剤の性能テスト結果を第 1 表に示す。

## 【0028】

【表 1】

第1表

	0. 1volppmを超える流出時間(h)			
	COS	DMS	TBM	DMDS
実施例1	6	11	>15	15
実施例2	2	6	14	10
実施例3	3	7	>15	15
実施例4	4	9	>15	11
実施例5	5	10	>15	15
比較例1	0	11	>15	9
比較例2	1	0	>15	3

## 【0 0 2 9】

第1表から分かるように、二種の脱硫剤を組み合わせる用いることにより（実施例1～4）、一種の脱硫剤を、それぞれ単独で用いた場合（比較例1，2）と比較して、全ての硫黄化合物を長時間脱硫することができた。

## 実施例6

実施例1において調製した脱硫剤Aを0.5～1mmに成型し、内径9mmの脱硫管に、脱硫剤A 1cm<sup>3</sup>を充填し、以下に示す脱硫剤の性能テストを行った。

## ＜脱硫剤の性能テスト＞

脱硫剤温度を20℃とし、下記第2表に示す組成のプロパンガスAを、常圧、GHSV（ガス時空間速度）60,000h<sup>-1</sup>の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度をSCDガスクロマトグラフィーにより測定した。第3表に、0.1重量ppmを超える硫黄分が検出される時間を示した。

## 【0 0 3 0】

## 実施例7

実施例6において、β型ゼオライト〔東ソー(株)製「HSZ-930NHA」〕に代えて、Y型ゼオライト〔東ソー(株)製「TSZ-320NAA」〕を使用した以外は同様にして脱硫剤Aを調製し、実施例6と同様にして脱硫剤の性能テ

ストを行った。結果を第3表に示す。

#### 実施例 8

実施例 6 において、 $\beta$  型ゼオライト [東ソー(株)製「HSZ-930NHA」] に代えて、13X 型ゼオライト [ユニオン昭和(株)製「BX powder」] を使用した以外は同様にして脱硫剤 A を調製し、実施例 6 と同様にして脱硫剤の性能テストを行った。結果を第3表に示す。

#### 実施例 9

実施例 6 において、硝酸銀 [和光純薬(株)製、特級] 3.5 g に代えて、硝酸銅 (II) 三水和物 (和光純薬(株)製、特級) 8.3 g を使用した以外は同様にして脱硫剤 A を調製し、実施例 6 と同様にして脱硫剤の性能テストを行った。結果を第3表に示す。

【0031】

#### 比較例 3～6

実施例 6～9 の各々における脱硫剤の性能テストにおいて、プロパンガス A に代えて下記第2表に示す組成のプロパンガス B を用いた以外は同様にして、比較例 3～6 を行った。結果を第3表に示す。

【0032】

【表 2】

第2表

原料LPG		LPG-A	LPG-B
組成 (mol%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.6
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	98.5	97.1
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.0	0.3
	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1.4	1.8
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.1	0.2
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.0	0.0
	C <sub>5</sub>	0.0	0.0
	C <sub>6</sub> +	0.0	0.0
全硫黄分		6.1	5.7
(wtppm)	H <sub>2</sub> S	0.0	0.0
	COS	0.0	0.2
	RSH	0.8	0.6
	RSR	0.6	0.9
	RSSR	4.5	3.7
	その他	0.2	0.3

【 0 0 3 3 】

【表 3】

第3表

	0. 1 volppmを超える流出時間(h)
実施例6	31
実施例7	27
実施例8	26
実施例9	18
比較例3	2
比較例4	1
比較例5	3
比較例6	2

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、脱硫性能の異なる二種の脱硫剤を組み合わせる  
ことにより、また、硫化カルボニル濃度の低い原料ガスを用いることにより、炭  
化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで効率よく除  
去することができる。

また、上記方法で得られた脱硫処理炭化水素含有ガスを改質処理することによ  
り、燃料電池用水素を経済的に有利に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の全てを、室温においても低濃度まで効率よく除去する方法、及び燃料電池用水素の製造方法を提供すること。

【解決手段】脱硫層に炭化水素含有ガスを供給して、該ガス中の硫黄化合物を除去するに当たり、ゼオライトを含む脱硫剤Aと、少なくとも金属元素、金属酸化物及び金属成分担持酸化物の中から選ばれるいずれかからなる脱硫剤Bとから構成された脱硫層を用いる炭化水素含有ガス中の硫黄化合物除去方法、及びこの方法で脱硫処理された炭化水素含有ガスを、部分酸化改質触媒、自己熱改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させる燃料電池用水素の製造方法である。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 7 6 5 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社